

КОРРОЗИОННО-ЭРОЗИОННО-СТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЗАЩИТЕ ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРУБ ВТОРОГО КОНТУРА АЭС

*В.И. Змий, С.Г. Руденький, Н.Ф. Карцев, В.В. Кунченко, М.Ю. Бредихин, Т.П. Рыжова,
С.А. Крохмаль, А.Н. Григорьев*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина
E-mail: zmij@kipt.kharkov.ua*

Рассматриваются результаты исследований боридно-хромовых покрытий на стали 20, формируемых с использованием вакуумного активированного диффузионного насыщения. Проведены термодинамические расчеты реакций, сопровождающих процесс борирования и хромирования. Обсуждаются результаты коррозионных испытаний при температуре 280 °С и давлении 63 атм, а также результаты испытаний стали 20 с защитными покрытиями на износостойкость.

Повышение ресурса работы трубопроводов в активных коррозионных средах при воздействии эрозивных частиц является актуальной задачей создания конструкционных материалов, удовлетворяющих требованиям эксплуатации энергетических установок атомной энергетики. Один из перспективных путей решения указанной задачи, в частности защита трубопроводов второго контура АЭС, следует искать в нанесении на внутреннюю поверхность соответствующих покрытий.

Известно, что свойства защитных покрытий находятся в существенной зависимости от состава, структуры и метода формирования покрытий, которые, в свою очередь, определяются технологическими параметрами их получения. В настоящей работе исследуются возможности получения хромовых, боридных и хромоборидных покрытий на стали 20 и их коррозионно-эрозионная стойкость.

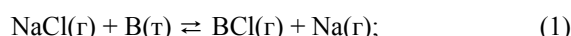
В качестве способа получения коррозионно-эрозионно-стойких покрытий использовался разработанный в ННЦ ХФТИ метод вакуумного активированного диффузионного насыщения, который по сути объединяет в одно целое газофазное осаждение и вакуумное диффузионное насыщение. При этом образование галогенидов насыщающего элемента и их разложение происходят последовательно в реакционной зоне. Механизм образования галогенидов насыщающего элемента обусловлен поверхностной ионизацией паров активатора, в качестве которого был выбран высокоэнтальпийный хлористый натрий [1]. Преимущество метода заключается в том, что процесс нанесения покрытия в целом, в отличие от газофазного, происходит в условиях изотермичности, что существенно повышает производительность технологического процесса как с точки зрения экономики галогенидов элементов покрытия, так и увеличения количества обрабатываемых изделий в определенном объеме. К положительной характеристике метода следует также отнести тот факт, что процесс диффузионного насыщения осуществляется в вакууме и, тем самым, как существенно снижается легирование подложки и покрытия охрупчивающими элементами внедрения, так и в соответствии с принципом Ле-Шателье появляется возможность

оказывать влияние на смещение равновесия химических реакций в рассматриваемых системах и соответственно на изменение структуры, состава и свойств формируемых покрытий.

В рамках достижения поставленной цели были проведены предварительные термодинамические расчеты в системах $\text{NaCl} + \text{B}_4\text{C}$, $\text{NaCl} + \text{B}$ и $\text{NaCl} + \text{Cr}$ в зависимости от температуры и остаточного давления хлоридов бора и хрома в реакционной зоне. При этом следует отметить, что для борирования практически всегда используется B_4C или другие соединения бора. В данной работе предлагается для борирования использовать также кристаллический бор. При этом предполагалось, что в данном случае необходимо ожидать повышение эффективности процесса борирования по отношению к системе $\text{NaCl} + \text{B}_4\text{C}$.

Использование в качестве активатора термодинамически стойкого хлористого натрия обеспечивает экологическую чистоту данного процесса [1]. В данном случае защитные свойства покрытий будут в значительной мере находиться в зависимости от параметров процесса их формирования, в частности, температуры и давления в зоне реакций, размера частиц элемента диффузанта, количества инертной добавки, скорости откачки газообразных продуктов протекающих реакций и прочее.

Процесс борирования стали 20 исследовали для двух насыщающих смесей $\text{NaCl} + \text{B}$ и $\text{NaCl} + \text{B}_4\text{C}$ для интервала температур 1200...1600 К. При этом был проведен термодинамический анализ возможных химических реакций:



Принимая во внимание представленные реакции, был произведен расчет состава равновесной смеси для системы $\text{NaCl}-\text{B}$. При этом в соответствии с имеющейся программой была решена система приведенных ниже уравнений:

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_1^0}{RT}\right) = \frac{P_{\text{BCl}} \cdot P_{\text{Na}}}{P_{\text{NaCl}}}; \quad (4)$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_2^0}{RT}\right) = \frac{P_{\text{BCl}}^{1/2} \cdot P_{\text{Na}}}{P_{\text{NaCl}}}; \quad (5)$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_3^0}{RT}\right) = \frac{P_{\text{BCl}_3} \cdot P_{\text{Na}}}{P_{\text{NaCl}}}; \quad (6)$$

$$N_{\text{NaCl}} = n_{\text{BCl}} + 2n_{\text{BCl}_2} + 3n_{\text{BCl}_3} + n_{\text{NaCl}}; \quad (7)$$

$$P_{\Sigma} = P_{\text{Na}} + P_{\text{NaCl}} + P_{\text{BCl}} + P_{\text{BCl}_2} + P_{\text{BCl}_3}. \quad (8)$$

Здесь $\Delta G_1^0, \Delta G_2^0, \Delta G_3^0$ - свободные энергии Гиббса для реакций (1) – (3) соответственно; R – универсальная газовая константа; $P_{\text{Na}}, P_{\text{NaCl}}, P_{\text{BCl}}, P_{\text{BCl}_2}, P_{\text{BCl}_3}$ – соответствующие давления; $n_{\text{BCl}}, n_{\text{BCl}_2}, n_{\text{BCl}_3}, n_{\text{NaCl}}$ –

количество продуктов реакций в молях при термодинамическом равновесии; P_{Σ} – общее давление в системе, которое при расчетах было выбрано $P_1=10^5$ Па, $P_2=133,3$ Па и $P_3 = 0,133$ Па.

Решение системы приведенных уравнений (4) – (8) при учете закона Клайперона-Менделеева позволило найти состав равновесной газовой смеси в системе NaCl-B, которая показана в табл.1.

Аналогичный анализ взаимодействия элементов проведен и для системы NaCl-B₄C, когда процесс образования хлоридов бора проходит по возможным реакциям (9) – (11):

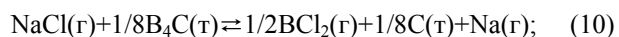
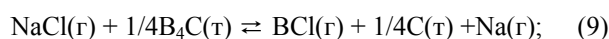


Таблица 1

Состав в молях равновесной газовой смеси в системе NaCl-B

Соединения	T= 1300 К	T= 1400 К	T= 1500 К	T= 1600 К
P = 10 ⁵ Па				
BCl	2,77 · 10 ⁻⁶	1,78 · 10 ⁻⁵	8,72 · 10 ⁻⁵	3,42 · 10 ⁻⁴
BCl ₂	4,60 · 10 ⁻⁸	2,93 · 10 ⁻⁷	1,41 · 10 ⁻⁶	5,33 · 10 ⁻⁶
BCl ₃	5,68 · 10 ⁻⁵	1,20 · 10 ⁻⁴	2,21 · 10 ⁻⁴	3,51 · 10 ⁻⁴
Na	1,733 · 10 ⁻⁴	3,78 · 10 ⁻⁴	7,52 · 10 ⁻⁴	1,41 · 10 ⁻³
NaCl	0,9998	0,9996	0,9992	0,9986
P = 133,3 Па				
BCl	3,61 · 10 ⁻⁴	1,90 · 10 ⁻³	6,79 · 10 ⁻³	1,89 · 10 ⁻²
BCl ₂	1,02 · 10 ⁻⁶	4,42 · 10 ⁻⁶	1,12 · 10 ⁻⁵	2,11 · 10 ⁻⁵
BCl ₃	2,16 · 10 ⁻⁴	2,55 · 10 ⁻⁴	1,78 · 10 ⁻⁴	9,96 · 10 ⁻⁵
Na	1,012 · 10 ⁻³	2,68 · 10 ⁻³	7,34 · 10 ⁻³	1,93 · 10 ⁻²
NaCl	0,9989	0,9973	0,9926	0,9807
P = 0,133 Па				
BCl	1,91 · 10 ⁻²	7,12 · 10 ⁻²	2,18 · 10 ⁻¹	5,17 · 10 ⁻¹
BCl ₂	2,81 · 10 ⁻⁶	5,78 · 10 ⁻⁶	9,53 · 10 ⁻⁶	1,06 · 10 ⁻⁵
BCl ₃	3,07 · 10 ⁻⁵	1,17 · 10 ⁻⁵	4,02 · 10 ⁻⁶	9,16 · 10 ⁻⁷
Na	1,916 · 10 ⁻⁴	7,12 · 10 ⁻²	2,18 · 10 ⁻¹	5,17 · 10 ⁻¹
NaCl	0,9808	0,9287	0,7820	0,4826

При проведении расчетов состава равновесной газовой смеси в системе B₄C + NaCl активность углерода и бора принималась за единицу, а активность карбида бора - за 0,8. Количество хлористого натрия принимали равным 1 молю. Состав в молях равновесной газовой смеси представлен в табл.2. Анализ расчетных данных, приведенных в таблицах, показывает, что основными компонентами реакционной газовой смеси при борировании являются пары хлоридов бора и натрия, а также свободного натрия.

При этом с повышением температуры и снижением общего давления в реакционной зоне доля низших хлоридов бора увеличивается. Здесь следует также отметить, что для системы B-NaCl насыщающая способность газовой смеси бором выше, чем в системе B₄C-NaCl. Таким образом, эффективность вакуумного активированного диффузионного борирования с использованием кристаллического бора будет выше, чем при использовании карбида бора.

Таблица 2

Состав в молях равновесной газовой смеси в системе NaCl–B₄C

Соединения	T = 1300 К	T = 1400 К	T = 1500 К	T = 1600 К
P = 10 ⁵ Па				
BCl	9,75 · 10 ⁻⁷	7,10 · 10 ⁻⁶	3,63 · 10 ⁻⁵	1,54 · 10 ⁻⁴
BCl ₂	2,30 · 10 ⁻⁸	1,60 · 10 ⁻⁷	8,02 · 10 ⁻⁷	3,26 · 10 ⁻⁶
BCl ₃	4,03 · 10 ⁻⁵	8,97 · 10 ⁻⁵	1,71 · 10 ⁻⁴	2,92 · 10 ⁻⁴
Na	1,22 · 10 ⁻⁴	2,76 · 10 ⁻⁴	5,51 · 10 ⁻⁴	1,04 · 10 ⁻³
NaCl	0,9999	0,9997	0,9994	0,9990
P = 133,3 Па				
BCl	1,34 · 10 ⁻⁴	8,67 · 10 ⁻⁴	3,51 · 10 ⁻³	1,08 · 10 ⁻²
BCl ₂	5,69 · 10 ⁻⁷	3,14 · 10 ⁻⁶	9,84 · 10 ⁻⁶	2,06 · 10 ⁻⁵
BCl ₃	1,8 · 10 ⁻⁴	2,82 · 10 ⁻⁴	2,66 · 10 ⁻⁴	1,68 · 10 ⁻⁴
Na	6,76 · 10 ⁻⁴	1,72 · 10 ⁻³	4,33 · 10 ⁻³	1,13 · 10 ⁻²
NaCl	0,9993	0,9983	0,9957	0,9887
P = 0,1333 Па				
BCl	9,41 · 10 ⁻³	3,86 · 10 ⁻²	0,122	0,329
BCl ₂	2,79 · 10 ⁻⁶	5,98 · 10 ⁻⁶	1,07 · 10 ⁻⁵	1,47 · 10 ⁻⁵
BCl ₃	6,16 · 10 ⁻⁵	2,30 · 10 ⁻⁵	9,01 · 10 ⁻⁶	2,78 · 10 ⁻⁶
Na	9,60 · 10 ⁻³	3,86 · 10 ⁻²	1,224 · 10 ⁻¹	0,329
NaCl	0,9904	0,9614	0,8776	0,6708

При вакуумном активированном диффузионном борировании стали 20 следует ожидать формирование защитного покрытия, основу которого составляют бориды железа. В табл.3 приведены термодинамически возможные реакции взаимодействия

хлоридов бора с железом, а также степень их выхода α при формировании соответственных соединений в зависимости от температуры и давления в реакционной зоне.

Таблица 3

Степень выхода продуктов реакций в зависимости от температуры и давления в реакционной зоне

Уравнения химических реакций	α при T = 1300 К		α при T = 1400 К	
	P, Па			
	1,33 · 10 ³	1,33	1,33 · 10 ³	1,33
1. BCl(г) + Fe(т) ⇌ 1/2Fe ₂ B(т) + 1/2 BCl ₂ (г)	0,99	0,98	0,82	0,43
2. BCl(г) + 4/3 Fe(т) ⇌ 2/3Fe ₂ B(т) + 1/3BCl ₃ (г)	0,99	0,99	0,99	0,99
3. BCl(г) + 1/2 Fe(т) ⇌ 1/2 FeB(т) + 1/2 BCl ₂ (г)	0,99	0,8	0,98	0,4
4. BCl(г) + 2/3FeC(т) ⇌ 2/3FeB(т) + 1/3 BCl ₃ (г)	0,99	0,99	0,99	0,98
5. BCl ₃ (г) + 5/2Fe(т) ⇌ FeB(т) + 3/2 FeCl ₂ (г)	0,98	0,99	0,99	0,99
6. BCl ₃ (г) + 7/2Fe(т) ⇌ Fe ₂ B(т) + 3/2FeCl ₂ (г)	0,98	0,99	0,99	0,99

Анализ результатов табл.3 приводит к выводу, что при взаимодействии монохлорида бора BCl с железом (реакции 1–4) образуются бориды железа и высшие хлориды бора. Это означает, что образование боридов железа сопровождается реакциями диспропорционирования низших хлоридов бора с образованием высших хлоридов бора. Реакции взаимодействия высшего хлорида бора BCl₃ с железом (реакции 5 – 6) приводят к образованию также хлорида железа FeCl₂, что сопровождается травлением стали 20. Поэтому процесс борирования стали 20 необходимо проводить в условиях, когда насыщающая среда в своем составе имеет значительно больше низших хлоридов бора сравнительно с высшими хлоридами бора. Как результат, из анализа

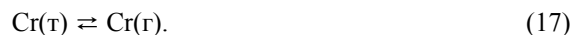
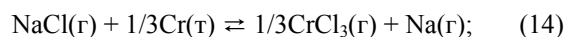
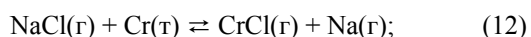
табл. 1 и 2 видно, что процесс борирования стали 20 необходимо проводить в условиях сниженных давлений и повышенных температур в реакционной зоне.

Проведенные исследования позволили оптимизировать процесс нанесения боридных покрытий на стали относительно повышения эффективности использования активатора и увеличения в реакционной зоне количества низшего хлорида бора, а также обеспечения экологичности процесса.

Относительно хромовых покрытий, которые характеризуются высокими антикоррозионными свойствами, жаропрочностью и эрозионной стойкостью, то они основательно описаны в литературе и широко используются в промышленности [2 – 4]. Тем не

менее, как отмечалось выше, физико-химические и механические свойства покрытий в значительной мере зависят от метода их формирования. По этому поводу в данной работе были проведены исследования по выяснению влияния вакуумного активированного диффузионного хромирования стали 20 на ее антикоррозионные свойства. При этом нужно ожидать, что использование в качестве активатора хлористого натрия в вакууме при хромировании позволит получить довольно качественные покрытия. Такая возможность обусловлена образованием летучих оксихлоридов хрома при диффузионном хромировании.

В работе проведен термодинамический анализ возможных химических реакций, которые сопровождают процесс хромирования:



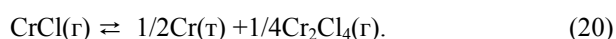
Термодинамические расчеты равновесного состава газовой среды в системе NaCl–Cr соответственно реакций (12-17) выполнены по аналогичной схеме, как и для системы NaCl–В. В табл.4 приведены количества соединений в молях для соответствующих температур и давлений в системе NaCl–Cr.

Таблица 4

Состав газовой среды в молях для системы NaCl–Cr

Газообразные соединения	T=1300 К		T=1400 К	
	P, Па			
	133,3	1,333	133,3	1,333
CrCl	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$3,54 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-2}$
CrCl ₂	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$
CrCl ₃	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$1,85 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$2,83 \cdot 10^{-7}$
CrCl ₄	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$2,6 \cdot 10^{-13}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$3,22 \cdot 10^{-13}$
Cr ₂ Cl ₄	$9,7 \cdot 10^{-11}$	$1,58 \cdot 10^{-11}$	$1,34 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$
Na	$3,32 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$0,79 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
NaCl	0,9967	0,9836	0,992	0,9577
Cr	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$

Из анализа данных таблицы вытекает зависимость количества газообразных соединений от температуры и давления в реакционной зоне для системы NaCl–Cr, подобная зависимости системы NaCl–В. Для реакций, которые сопровождаются увеличением числа молей, выход продуктов возрастает при уменьшении давления и при увеличении температуры. Для реакций, которые сопровождаются уменьшением числа молей, выход продуктов увеличивается с понижением температуры и повышением давления. Процесс хромирования стали 20 выполняется путем диспропорционирования преимущественно низшего хлорида хрома по реакциям:



Принимая во внимание результаты термодинамических расчетов взаимодействия в системах NaCl–В и NaCl–Cr, были проведены эксперименты по получению боридных и хромовых покрытий на образцах стали 20. Покрытие на образцы стали 20 диаметром 16 мм и высотой 2 мм наносили в соответствующих порошках кристаллического бора и хрома при температуре 1050 °С на протяжении 6 ч. При этом на образцах при борировании формиро-

вался диффузионный слой борида железа FeВ толщиной ~120 мкм, а при хромировании – σ-фаза FeCr толщиной ~ 80 мкм.

На рис.1 приведена микрофотография боридного покрытия (FeВ) на стали 20.

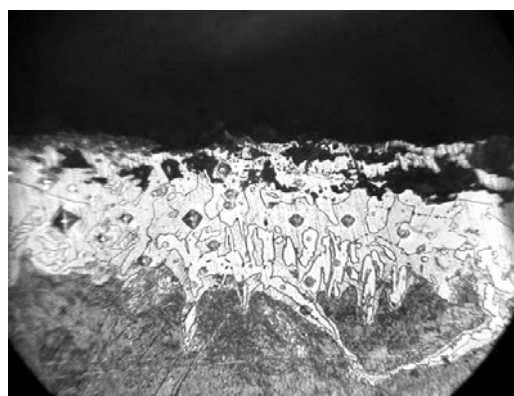


Рис.1. Микрошлиф (×300)

Коррозионные испытания, имитирующие условия реальной эксплуатации труб второго контура энергоблоков ВВЭР-1000, проводились в автоклаве при температуре воды 280 °С и давлении 63 атм. На рис.2 показаны результаты коррозионных испытаний на стали 20 с различными защитными покрытиями в течение 2500 ч. Как следует из рисунка, окисление характеризуется растворением исходной

стали 20, борированной и хромированной. На борохромированной стали 20 характер окисления изменяется, при этом образуется достаточно устойчивая защитная пленка. Скорость коррозии хромированной стали 20 уменьшается в 5 раз по сравнению с исходной, а на борохромированной стали 20 через определенный промежуток времени (~300 ч) образуется защитная пленка, которая практически прекращает ее коррозию.

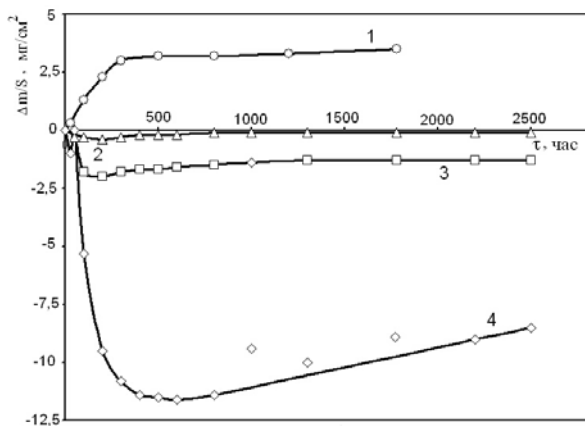


Рис.2. Коррозионная стойкость стали 20 с защитными покрытиями при температуре 280 °C и давлении 63 атм: 1 – борохромированная сталь; 2 – хромированная сталь; 3 - исходная сталь; 4 – борированная сталь

Были проведены также исследования трибологических свойств указанных выше покрытий на стали 20. Износ полученных покрытий в паре с контртелом изучался на трибометре, работающем по схеме палец–диск. Пальцы цилиндрической формы были изготовлены из стали 20 с покрытиями, а в качестве диска–контртела использовалась закаленная сталь ХВГ с твердостью 42 HRC. Трибологические исследования были проведены при нагрузке 150 г, скорости вращения диска 0,12 м/с и номинальной площади касания пальца 50 мм². Установлено, что хромовые покрытия на стали 20 повышают износостойкость в 5 раз, а боридные и хромоборидные приводят к повышению износостойкости в 5-7 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Змий, С.Г. Руденький. Особенности вакуумного активированного диффузионного насыщения металлов: термодинамика, механизм и кинетика // *Металлофизика и новейшие технологии*. 1998, т.20, №10, с.69 – 75.
2. Г.Н. Дубинин. *Диффузионное хромирование сплавов*. М.: «Машиностроение», 1964, 415 с.
3. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов*: Справочник / Под ред. Л.С. Ляховича. М.: «Металлургия», 1981, 424 с.
4. Б.П. Серета, В.О. Скачков, В.И. Иванов, Ю.И. Ксенко. Хромирование сталей методом газотранспортных СВС-реакций // *Металлознавство та обробка металів*. 1999, №4, с.40 – 45.

Статья поступила в редакцию 10.09.2008 г.

КОРОЗИЙНО-ЕРОЗІЙНО-СТІЙКІ ПОКРИТТЯ СТОСОВНО ДО ЗАХИСТУ ВНУТРІШНІХ ПОВЕРХОНЬ ТРУБ ДРУГОГО КОНТУРУ АЕС

В.І. Змій, С.Г. Руденький, М.Ф. Карцев, В.В. Кунченко, М.Ю. Бредіхін, Т.П. Рижова, С.О. Крохмаль, А.М. Григор'єв,

Розглядаються результати досліджень боридно-хромових покриттів на сталі 20, які формуються з використанням вакуумного активованого дифузійного насичення. Проведено термодинамічні розрахунки реакцій, що супроводжують процес борування й хромування. Обговорюються результати корозійних випробувань при температурі 280 °C і тискові 63 атм, а також результати випробувань сталі 20 із захисними покриттями на зносостійкість.

CORROSIVE-EROSION-RESISTANT COATINGS USED TO PROTECT INTERNAL SURFACES OF THE PIPES OF THE SECOND CIRCUIT AES

V.I. Zmij, S.G. Rudenky, N.F. Kartzev, V.V. Kunchenko, M.Yu. Bredihin, T.P. Ryzhova, S.A. Krohmal, A.N. Grigoriev

The results of investigation of boride-chromium coatings on steel 20 were observed in the work. The coatings are formed with the method of vacuum activated diffusion saturation. Thermo dynamical calculations were done for reaction that accompany process of boride and chromium coating. Results were discussed for corrosive test operations with the temperature of 280 °C and pressure of 63 atmospheres. Also results for wearability test operations of steel 20 with protective coatings were analyzed.